

Partial translation of JP-A-8-108043

(54) METHOD FOR REMOVAL OF NITROGEN OXIDES

(43) Date of publication of application: APRIL 30, 1996

5 (21) Application number: 6-246328

(22) Date of filing: OCTOBER 12, 1994

(71) Applicant: TOSO KABUSHIKI KAISHA

(72) Inventor: KEIJI YOSHIMURA, YOSHINOBU HOSOSE, SENJI KASAHARA  
and KAZUHIKO SEKIZAWA

10

[Claim 1] A method for the removal of nitrogen oxides characterizing by in a method for the removal of nitrogen oxides from exhaust gases containing the nitrogen oxides and hydrocarbons together with an excess of oxygen, contacting a catalyst with the exhaust gas, wherein the catalyst is produced by mixing a zeolite of the  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  being not less than 15, containing at least one transitional metal with a complex oxide containing Mn and a metal element other than Mn.

20

[0014] It is essential for the zeolite to contain at least one transitional metal. As the transitional metal species, it may include a transitional metal, which is usually used for the purification of exhaust gases, for example, Ib group such as Cu, Ag, Au; VIII group such as Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt; VIa group such as Cr, Mo or VIIa group such as Mn. In particular, Cu is most preferable.

25

[0018] The zeolite containing the transitional metal is essentially mixed with a complex oxide containing Mn and a metal

30

element other than Mn. Here, the complex oxide means a compound of two kinds of metals and an oxide or a mixture of two kinds of metal oxides.

- 5 [0021] The composition of the complex oxide is not particularly defined, and atomic ratio of (metal element other than Mn)/Mn is preferably in the range of 0.01-100, most preferably 0.1-10.

(19) 日本国特許庁 (J P),

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-108043

(43) 公開日 平成8年(1996)4月30日

(51) Int. Cl. °	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B01D 53/94				
B01J 29/06	ZAB	A		
29/076	ZAB	A		
29/46	ZAB	A		
			B01D 53/36	102 D
			審査請求 未請求 請求項の数 1	OL (全5頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-246328  
(22) 出願日 平成6年(1994)10月12日

(71) 出願人 000003300  
東ソー株式会社  
山口県新南陽市開成町4560番地  
(72) 発明者 吉村 敬治  
山口県下松市末武上1887番地-2  
(72) 発明者 細瀬 泰伸  
山口県新南陽市宮の前二丁目6番10号  
(72) 発明者 笠原 泉司  
山口県新南陽市富田二丁目8番31号  
(72) 発明者 関沢 和彦  
山口県新南陽市河内町1番7-7号

(54) 【発明の名称】窒素酸化物の除去方法

(57) 【要約】

【構成】 窒素酸化物及び炭化水素を含有する酸素過剰の排ガスに一種以上の遷移金属を含有する  $\text{SiO}_2$  /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比が15以上のゼオライトに、Mn及びMn以外の金属元素からなる複合酸化物を混合してなる触媒を接触させて、排ガスから窒素酸化物を除去する方法。

【効果】 アンモニア等の還元剤を使用することなく、 $\text{SO}_x$  共存下でも比較的低温から効率良く窒素酸化物を除去することができ、自動車等、特にディーゼルエンジンより排出される酸素過剰の排ガスから窒素酸化物をより効率的に除去する方法として好適である

度、交換温度、時間等は特に限定されず、一般的に行われている方法で良い。遷移金属の添加量は、十分な活性を持たせるためには、ゼオライト中のAlに対し、原子比で0.2~2.0が好ましい。また、イオン交換のスラリー濃度は、通常行われる5~50重量%が好ましい。また、イオン交換温度、時間は、十分な活性を持たせるために、室温~100℃の温度、5分~3日の時間であることが好ましい。また、必要に応じて、イオン交換操作を繰り返し行うこともできる。

【0018】遷移金属を含有したゼオライトは、Mn及びMn以外の金属元素を含む複合酸化物を混合させることが必須である。ここでいう複合酸化物とは2種類以上の金属と酸素の化合物あるいは2種類以上の金属酸化物の混合された状態をいう。

【0019】Mn以外の金属元素種としては特に制限されないが、例えば、Mg, Ca, Sr, Ba等のIIa族、Sc, Y, 希土類金属等のIIIa族、Ti, Zr等のIVa族、Cr, Mo等のVIa族、Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt等のVIII族、Zn, Cd等のIIB族、あるいは、Ge, Sn等のIVb族が用いられる。特に好ましくはSn, Zr, Znである。

【0020】Mn及びMn以外の金属元素を含む複合酸化物の製造方法は特に限定されないが、Mn塩及びMn以外の金属元素の塩を含有する水溶液を蒸発乾固し焼成する方法、あるいは、Mn塩及びMn以外の金属塩を混合し共沈させ焼成する方法、あるいは、Mn酸化物及びMn以外の金属酸化物を混合し焼成する方法等が使用できる。また、Mn塩及びMn以外の金属塩を含有する水溶液のpHを調整し共沈させ焼成することもできる。焼成は、100~1500℃好ましくは300~1000℃、時間は、5min~100hrで空気中で行うことができる。

【0021】複合酸化物の組成は特に限定されないが、(Mn以外の金属元素)/Mnの原子比が0.01~1.00が好ましい。更に好ましくは、0.1~1.0である。

【0022】本発明で用いられる触媒は、遷移金属を含有するゼオライトと、Mn及びMn以外の金属元素を含む複合酸化物を混合することよりなる。ここで、混合とは2種類以上の物質を共存させた状態である。その均一性は特に限定されないが、より高活性とするためには、均一に混合することが望ましい。混合方法は特に限定されないが、ゼオライトと複合酸化物を粉末状で混合、あるいは、スラリー状態で均一に混合後、固液分離し乾燥する等の方法で調製することができる。また、遷移金属含有ゼオライト共存下での蒸発乾固法、共沈法等により複合酸化物を混合することもできる。

【0023】以上のようにして、本発明で用いられる排ガス浄化触媒を調製することができる。

【0024】本発明で用いられる排ガス浄化用触媒は、粘土鉱物等のバインダーと混合し成形して使用することもできる。成形する際に用いられるバインダーとしては、カオリン、アタパルガイト、モンモリロナイト、ベントナイト、アロフェン、セピオライト等の粘土鉱物である。また、コーゼライト製あるいは金属製のハニカム状基材に本発明で用いられる排ガス浄化用触媒をウォッシュコートして用いることもできる。

【0025】このようにして調製された排ガス浄化用触媒は、窒素酸化物及び炭化水素を含む酸素過剰の排ガスと接触させ、窒素酸化物除去を行う。本発明で用いられる排ガスは、窒素酸化物及び炭化水素を含み酸素過剰であることが重要であるが、二酸化硫黄、一酸化炭素、水素等が含まれている場合にも有効である。酸素過剰の排ガスとは、排ガス中に含まれる一酸化炭素、炭化水素、水素を完全に酸化するのに必要な酸素量よりも過剰な酸素が含まれていることを示す。例えば、自動車等の内燃機関から排出される排ガスの場合には、空燃比が大きい状態(リーン領域)である。

【0026】又、対象となる排ガスは必要に応じてガソリン、軽油等の燃料油、あるいは、セタン、オクタン等の炭化水素を添加したものであっても良い。

【0027】排ガス中の各成分の濃度としては特に限定はされないが、 $\text{NO}=0.005\sim1\text{mol}\%$ 、炭化水素: $\text{THC}=0.01\sim3\text{mol}\%$ 、 $\text{O}_2=2\sim15\text{mol}\%$ 、 $\text{H}_2\text{O}=0\sim15\text{mol}\%$ 、 $\text{SO}_x=0\sim0.1\text{mol}\%$ が好ましい。ここで、THCとはメタンに換算した時の濃度である。

【0028】窒素酸化物を除去する際の空間速度、温度等は特に限定されないが、空間速度 $100\sim50000\text{hr}^{-1}$ 、温度 $100\sim800^\circ\text{C}$ であることが好ましい。

【0029】

【実施例】以下、実施例において本発明を更に詳細に説明する。しかし、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0030】製造例1

アンモニウム型ZSM-5ゼオライト( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が41):100gを0.07mol/lの酢酸銅水溶液1000ccに添加し、アンモニア水により $\text{pH}=10.5$ に調整し、室温で20時間攪拌した後、洗浄し、Cuイオン交換操作を行った。この操作を2回繰返した後、乾燥してCuイオン交換ゼオライトを得た。化学分析の結果、その組成は無水ベースにおける酸化物のモル比で表して次の組成を有していた。

【0031】1.05CuO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 41SiO<sub>2</sub>  
製造例2

塩化第二スズ52gと硝酸マンガン6水和物90gとを水500gに溶解し、攪拌しながら2.5%アンモニア水を滴下してMnとSnとの複合化合物を共沈させた。

	各温度でのNO <sub>x</sub> 転化 (%)		
	250℃	300℃	350℃
触媒 1	19	27	30
触媒 2	20	26	29
触媒 3	18	27	29
触媒 4	14	26	26
触媒 5	15	28	32
比較触媒 1	6	18	25
比較触媒 2	7	20	21

## 【0047】

【発明の効果】本発明の方法によれば、アンモニア等の還元剤を使用することなく、SO<sub>x</sub>共存下でも比較的低温から効率良く窒素酸化物を除去することができ、自動車等、特にディーゼルエンジンより排出される酸素過剰の排ガスから窒素酸化物をより効率的に除去する方法として好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

104

B